

#### PATENT APPLICATION

#### THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80762

Katsumi Araki

Appln. No.: 10/813,622

Group Art Unit: 1626

Confirmation No.: 3823

Examiner: Unknown

Filed: March 31, 2004

For:

AZO COMPOUND, COLORANT-CONTAINING CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER AND COLOR FILTER PRODUCTION METHOD

#### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are two (2) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

egistration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC

Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

washington office 23373

CUSTOMER NUMBER

**Enclosures: JAPAN 2003-097799** 

**JAPAN 2003-097800** 

DM/lck

**Date: August 13, 2004** 

# **OFFICE PATENT**

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed ith this Office.

麗出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 4月

pplication Number:

特願2003-097799

ST. 10/C]:

[JP2003-097799]

plicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2004年

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

4月16日

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】

特許願

【整理番号】

FSP-05019

【提出日】

平成15年 4月 1日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G02B 5/20

G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイル

ム株式会社内

【氏名】

荒木 勝己

【特許出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】

100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】

加藤 和詳

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】

西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】

03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】

9800120

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アゾ化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるアゾ化合物。

【化1】

$$(R^3)_n$$
  $R^4$   $-$  般式(I)  $R^1$   $R^2$   $R^4$   $R$ 

 $[R^1$ は、炭素数 $1 \sim 21$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 10$ のパーフルオロアルキル基、炭素数 $2 \sim 21$ のアルケニル基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 21$ のアラルキル基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリールアミノ基、炭素数 $1 \sim 21$ のアラルキルアミノ基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリールアミノ基、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基を表す。 $R^2$ は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ を表し、 $R^3$ は、水素原子、炭素数 $1 \sim 21$ のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 $1 \sim 21$ のアルコキシ基を表し、 $R^4$ は、炭素数 $1 \sim 21$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 21$ のアカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。mは $1 \sim 2$ の整数を表し、nは $0 \sim 4$ の整数を表す。]

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なアゾ色素化合物に関する。

[0002]

【従来の技術】

色素の分野では、耐光性および耐熱性の両方において高い堅牢性を有する化合物の開発が従来から望まれており、鋭意検討がなされてきた。特に、溶剤あるいは水に可溶性の染料の分野においては、耐光性および耐熱性の両方が良好な化合物の開発が従来から望まれていた。

#### [0003]

耐光性および耐熱性の両方が良好な染料については、フタロシアニン系化合物、アゾ系染料のCr錯体等が知られている。しかし、フタロシアニン系化合物は、400~500nmの可視吸収に不適なため、YellowやMagenta用染料としては有用でなく、さらにフタロシアニン系化合物はその分子会合性によって高い耐光性を示すものであるため、水または溶剤中での溶解状態では染料が析出する等の保存安定性の問題を有している。

#### [0004]

また、アゾ系染料のCr錯体は、Cr原子を含有しているため、人体、生物および環境に対して有害であることが従来から指摘され、この改良が強く望まれていた。一方、アゾ系染料は高い色価を有し、多様な吸収波長を示し得る有用な染料であるが、非金属錯体型では高い耐光性、耐熱性を同時に満足するものはこれまで見出されていなかった。

#### [0005]

その中で、比較的耐光性のよいアゾ系染料としては、カップリング成分として  $\gamma$  酸を有する化合物(例えばAcid Red 57等)や、ピラゾロンを有する化合物(Acid Yellow 29等)が以前から知られているが、耐熱性をも同時に満足し得る化合物は今まで知られていなかった(例えば、特許文献  $1\sim3$ 参照)。

#### [0006]

また更に、使用条件によっては、これら染料の耐熱性や耐光性の低下が顕著となるという問題もあった。例えば、染着する繊維の種類が変化する場合や、他の色素化合物、光重合開始剤、重合性化合物、酸化剤/還元剤、等と共存する場合、オゾンが発生する環境下にある場合、一重項酸素が発生する環境下にある場合などでは、耐熱性および耐光性の一方あるいはその双方が低下してしまう問題が

あった。

[0007]

#### 【特許文献1】

ポーランド国特許発明第101484号明細書

#### 【特許文献2】

西独国特許第2714204号明細書

#### 【特許文献3】

仏国特許発明第2303839号明細書

[0008]

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の諸問題に鑑みなされたものであり、耐熱性および耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたアゾ化合物を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

[0009]

#### 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 下記一般式(I)で表されるアゾ化合物である。

[0010]

【化2】

$$(R^3)_n$$
  $R^4$   $-$  般式(1)

[0011]

前記一般式(I)において、 $R^1$ は、炭素数 $1\sim21$ のアルキル基、炭素数 $1\sim10$ のパーフルオロアルキル基、炭素数 $2\sim21$ のアルケニル基、炭素数 $1\sim10$ 

21のアリール基、炭素数 $1 \sim 21$ のアラルキル基、炭素数 $1 \sim 21$ のアルキルアミノ基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリールアミノ基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリールアミノ基、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基を表す。 $R^2$ は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ を表し、 $R^3$ は、水素原子、炭素数 $1 \sim 21$ のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 $1 \sim 21$ のアルコキシ基を表し、 $R^4$ は、炭素数 $1 \sim 21$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 21$ のアルケニル基、炭素数 $1 \sim 21$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 21$ のアラルキル基を表し、 $R^5$ は、水素原子、金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。mは $1 \sim 2$ の整数を表し、nは $0 \sim 4$ の整数を表す。

#### [0012]

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のアゾ化合物について詳述する。

本発明のアゾ化合物は、下記一般式(I)で表される色素化合物であり、従来のアゾ化合物にはない、高い耐光性と高い耐熱性を同時に満足し、かつ必要な場合には水または有機溶剤に自由に溶解することが可能な新規な色素化合物である

[0013]

【化3】

$$\begin{pmatrix} O & R^2 & R^2 & R^4 & R^4$$

#### [0014]

前記一般式(I)中、 $R^1$ は、炭素数 $1\sim 2$ 1のアルキル基、炭素数 $1\sim 1$ 0 のパーフルオロアルキル基、炭素数 $2\sim 2$ 1のアルケニル基、炭素数 $1\sim 2$ 1のアリール基、炭素数 $1\sim 2$ 1のアルキルアミノ

基、炭素数1~21のアラルキルアミノ基、炭素数1~21のアリールアミノ基 、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基を表す。

#### [0015]

前記 $R^1$ で表される炭素数 $1\sim 21$ のアルキル基は、置換基を有していてもよ い。炭素数1~21のアルキル基としては、直鎖、分岐、または環状のアルキル 基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロ ピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、 t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル 基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、 i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シ クロヘキシルメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボル ニル基、シクロヘキシルメチル基、シクロブチルメチル基、ビシクロオクチル基 、直鎖または分岐のヘプチル基、シクロペンチルエチル基、アダマンチル基、ア ダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖 または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシ ル基、直鎖または分岐のドデシル基、直鎖または分岐のトリデシル基、直鎖また は分岐のテトラデシル基、直鎖または分岐のペンタデシル基、直鎖または分岐の ヘキサデシル基、直鎖または分岐のヘプタデシル基、直鎖または分岐のオクタデ シル基、直鎖または分岐のノナデシル基、直鎖または分岐のエイコサニル基、等 を好適に挙げることができる。

#### [0016]

上記の中でも、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、シクロプロピル基、nーブチル基、iーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、シクロブチル基、nーアミル基、iーアミル基、secーアミル基、tーアミル基、neoーペンチル基、シクロペンチル基、nーへキシル基、iーへキシル基、secーヘキシル基、tーヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルエチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロプロピルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルスチル基、アダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルスチル基、アグマンチルスチル基、アグマンチル基、直鎖または分岐のヘプチル基、直鎖または

分岐のオクチル基、直鎖または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直 鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基が好ましく、更にメ チル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、 nーアミル基、iーアミル基、secーアミル基、tーアミル基、n.eoーペン チル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシ ル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロプ ロピルメチル基、シクロブチルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシルメチ ル基、シクロペンチルエチル基、2-エチルヘキシル基、アダマンチル基、アダ マンチルメチル基、ノルアダマンチル基が好ましい。

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

前記 $R^1$ で表される炭素数 $1\sim 10$ のパーフルオロアルキル基としては、例え ば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル 基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロ ヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基、等が 好適に挙げられ、この中でも、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基 、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシ ル基、ペンタデカフルオロヘプチル基がより好ましく、トリフルオロメチル基、 ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、 トリデカフルオロヘキシル基が特に好ましい。

### [0018]

前記 $\mathbb{R}^1$ で表される炭素数 $2\sim 21$ のアルケニル基としては、例えば、ビニル 基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチループロペニル基、1-メ チルー1ープロペニル基、1ーブテニル基、3ーブテニル基、1ーメチルー1ー ブテニル基、1,1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペン テニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル 基、2,6-ジメチル-5-ヘプテニル基、9-デセニル基、1-シクロペンテ ニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2 -シクロヘキセニル基、1,4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基が好適に挙げ られる。

#### [0019]

上記の中でも、ビニル基、イソプロペニル基、2 - プロペニル基、2 - メチループロペニル基、1 - メチルー1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1 - メチルー1 - ブテニル基、1 - ブテニル基、1 - ベンテニル基、2 - ベンテニル基、1 - エチルー1 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、1 - シクロペンテニル基、2 - シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1 - メチルー2 - シクロヘキセニル基、1, 4 - ジヒドロー2 - メチルフェニル基がより好ましく、ビニル基、イソプロペニル基、2 - プロペニル基、2 - メチループロペニル基、1 - メチルー1 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1 - メチルー1 - ブテニル基、1 - エチルー1 - ブテニル基、1 - エチルー1 - ベンテニル基、1 - エチルー1 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、1 - シクロペンテニル基、2 - シクロペンテニル基、2 - シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、1 - メチルー2 - シクロヘキセニル基、1 - メチルー2 - シクロヘキセニル基、1 - メチルー2 - シクロヘキセニル基、1 - メチルフェニル基が特に好ましい。

#### [0020]

前記R<sup>1</sup>で表される炭素数1~21のアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基を有していてもよい炭素数1~21のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基等がより好ましく、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基等がより好ましく、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基等が特に好ましい。

### [0021]

前記 $R^1$ で表される炭素数 $1\sim 2$ 1のPラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基を有していてもよい炭素数 $1\sim 2$ 1のPラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、フェニルーシクロペンチルメチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 $\alpha$ -メチルーフェニルエチル基、 $\beta$ -メチルーフェニルエチル基、 $\beta$ -ソチルーフェニルエチル基、 $\beta$ -ソチルーフェニルエチル基、 $\beta$ -

ナフチルメチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフチル基、等が好適に挙げられる。

#### [0022]

#### [0023]

1,3,3ーテトラメチルブチルアミノ基が好適に挙げられる。

### [0024]

上記の中でも、メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i -プロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、i-ブチ ルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、シクロブチルアミ ノ基、nーアミルアミノ基、iーアミルアミノ基、secーアミルアミノ基、t -アミルアミノ基、neo-ペンチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、i-ヘキシルアミノ基、sec-ヘキシルアミノ基、t-ヘ キシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、直鎖または分岐のヘプチルアミノ基 、直鎖または分岐のオクチルアミノ基、直鎖または分岐のノニルアミノ基、直鎖 または分岐のデシルアミノ基、直鎖または分岐のウンデシルアミノ基、直鎖また は分岐のドデシルアミノ基、アダマンチルアミノ基がより好ましく、更にメチル アミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、シ クロプロピルアミノ基、nーブチルアミノ基、iーブチルアミノ基、secーブ チルアミノ基、tーブチルアミノ基、シクロブチルアミノ基、nーアミルアミノ 基、i-アミルアミノ基、sec-アミルアミノ基、t-アミルアミノ基、ne o-ペンチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、i-ヘキシルアミノ基、sec-ヘキシルアミノ基、t-ヘキシルアミノ基、シクロ ヘキシルアミノ基、直鎖または分岐のヘプチルアミノ基、直鎖または分岐のオク チルアミノ基、アダマンチルアミノ基が特に好ましい。

### [0025]

前記 $R^1$ で表される炭素数 $1\sim 21$ のアラルキルアミノ基は置換基を有していてもよい炭素数 $1\sim 21$ のアラルキルアミノ基としては、例えば、ベンジルアミノ基、 $\alpha$ ーメチルーベンジルアミノ基、3ーイソプロペニルー $\alpha$ ,  $\alpha$ ージメチルベンジルアミノ基、トランスー2ーフェニルシクロプロピルアミノ基、等が好適に挙げられ、この中でも、ベンジルアミノ基、 $\alpha$ ーメチルーベンジルアミノ基、 $\alpha$ ーメチルーベンジルアミノ基、 $\alpha$ ージメチルベンジルアミノ基、 $\alpha$ ージメチルベンジルアミノ基、 $\alpha$ ージメチルベンジルアミノ基、 $\alpha$ ージメチルベンジルアミノ基がより好ましく、ベンジルアミノ基、 $\alpha$ ージメチルベンジルアミノ基が特に好ましい。

#### [0026]

前記 $R^1$ で表される炭素数 $1\sim 21$ のアリールアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基を有していてもよい炭素数 $1\sim 21$ のアリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、ビフェニルアミノ基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基がより好ましく、フェニルアミノ基が特に好ましい。

また更に、前記 $R^1$ としては、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基も好ましい。

#### [0027]

前記一般式 (I) 中、 $R^2$ は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2$ C $H_2$ C $H_2$ C $H_2$ -を表し、中でも、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2$ C $H_2$ -がより好ましく、単結合、 $-CH_2$ -が特に好ましい。

#### [0028]

前記一般式 (I) 中、 $R^3$ は、水素原子、炭素数  $1 \sim 2$  1 のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数  $1 \sim 2$  1 のアルコキシ基を表し、アルキル基、アルコキシ基は置換基を有していてもよい。

前記R $^3$ としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、 $^1$ -プロピル基、 $^1$ -プロピル基、シクロプロピル基、 $^1$ -ブチル基、 $^1$ -ブチル基、 $^1$ -ブチル基、 $^1$ -ブチル基、 $^1$ -ブチル基、 $^1$ -アミル基、 $^1$ -アミルオロ基、 $^1$ -アロルオロメチル基、 $^1$ -アロルオロメチル基、 $^1$ -アロルオロボキシ基、 $^1$ -アロルオロボキシ基、 $^1$ -アミルオキシ基、 $^1$ -アキシルオキシ基、 $^1$ -アキシルオキシ

#### [0029]

上記の中でも、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピ ル基、nーブチル基、iーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーア ミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基 、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、 t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、トリフ ルオロメチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プ ロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブト キシ基、n-アミルオキシ基、i-アミルオキシ基、sec-アミルオキシ基、 t-アミルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n -ヘキシルオキシ基、i-ヘキシルオキシ基、sec-ヘキシルオキシ基、t-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基がより好ましく、更に水素原子、メ チル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチ ル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec -アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキ シル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フルオロ基、クロロ基、トリフル オロメチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロ ポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキ シ基、n-アミルオキシ基、i-アミルオキシ基、sec-アミルオキシ基、t -アミルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が特に好ましい。

### [0030]

前記一般式(I)中、R $^4$ は、炭素数 $1\sim21$ のアルキル基、炭素数 $2\sim21$ のアルケニル基、炭素数 $1\sim21$ のアリール基、炭素数 $1\sim21$ のアラルキル基を表し、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよい。

#### [0031]

前記 $R^4$ で表される炭素数 $1\sim 21$ のアルキル基としては、直鎖、分岐、または環状のアルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロ

ピル基、iープロピル基、シクロプロピル基、nーブチル基、iーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、シクロブチル基、nーアミル基、iーアミル基、secーアミル基、tーアミル基、neoーペンチル基、シクロペンチル基、nーへキシル基、iーへキシル基、secーへキシル基、tーへキシル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボルニル基、シクロペキシルメチル基、シクロブチルメチル基、ビシクロオクチル基、直鎖または分岐のヘプチル基、立クロペンチルエチル基、アダマンチル基、アグマンチルメチル基、ノルアダマンチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖または分岐のドデシル基、直鎖または分岐のトリデシル基、直鎖または分岐のトラデシル基、直鎖または分岐のペンタデシル基、直鎖または分岐のヘプタデシル基、直鎖または分岐のハフタデシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のハナッシル基、直鎖または分岐のエイコサニル基、等が好適に挙げられる。

#### [0032]

上記の中でも、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、シクロプロピル基、nーブチル基、iーブチル基、secーアチル基、tーアチル基、シクロプチル基、nーアミル基、iーアミル基、secーアミル基、tーアミル基、neoーペンチル基、シクロペンチル基、nーヘキシル基、iーへキシル基、secーへキシル基、tーへキシル基、シクロペンチル基、シクロペキシル基、シクロペキシル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロペキシルスチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボルニル基、シクロペキシルメチル基、ウクロプチルメチル基、アダマンチルメチル基、ルアダマンチルスチル基、直鎖または分岐のイブチル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基がより好ましく、更にメチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、シクロプロピル基、nーブチル基、iープチル基、secーアミル基、tーアミル基、neoーペンチル基、シクロペンチル基、nーへキシル基、iーへキシル基、iーへキシル基、neoーペンチル基、シクロペンチル基、nーへキシル基、iーへキ

シル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチルエチル基、2-エチルヘキシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基が特に好ましい。

#### [0033]

#### [0034]

上記の中でも、ビニル基、イソプロペニル基、 2 - プロペニル基、 2 - メチループロペニル基、 1 - メチルー 1 - プロペニル基、 1 - ブテニル基、 3 - ブテニル基、 1 - メチルー 1 - ブテニル基、 1 - でンテニル基、 1 - ベンテニル基、 2 - ペンテニル基、 1 - エチルー 1 - ペンテニル基、 1 - ヘキセニル基、 1 - ヘンテニル基、 1 - ヘンテニル基、 2 - シクロペンテニルメチル基、 2 - シクロペンテニルメチル基、 2 - シクロペンテニルメチル基、 2 - シクロヘキセニル基、 1 , 4 - ジヒドロー2 - メチルフェニル基がより好ましく、更にビニル基、 イソプロペニル基、 2 - プロペニル基、 2 - メチループロペニル基、 1 - ブテニル基、 3 - ブテニル基、 1 - メチルー1 - ブテニル基、 1 , 1 - ジメチルー3 - ブテニル基、 1 - ペンテニル基、 2 - ペンテニル基、 1 - エチルー1 - ペンテニル基、 1 - ヘキセニル基、 1 - シクロペンテニル基、 2 - シクロペンテニル基、 2 - シクロペンテニルメチルー 2 - シクロヘキセニル基、 1 , 4 - ジヒドロー 2 - メチルフェニル基が特に好ましい。

#### [0035]

前記R4で表される炭素数1~21のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基等がより好ましく、更にフェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基等が特に好ましい。

#### [0036]

### [0037]

上記の中でも、ベンジル基、ジフェニルメチル基、 $\alpha$ ーメチルベンジル基、 $\alpha$ ージメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルベンジル基、 $\alpha$ ーシクロプロピルベンジル基、フェニルエチル基、 $\alpha$ ーメチルーフェニルエチル基、 $\beta$ ーメチルーフェニルエチル基、 $\beta$ ーメチルーフェニルエチル基、 $\beta$ ーメチル基、ナフチルメチル基、フルオレニル基、フルオレニルメチル基、アセナフチル基、アンスラセンメチル基、ピレンメチル基がより好ましく、更にベンジル基、ジフェニルメチル基、 $\alpha$ ーメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルベンジル基、フェニルエチル基、 $\alpha$ ーメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルベンジル基、フェニルエチル基、 $\alpha$ ーメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルベンジル基、フェニルエチル基、 $\alpha$ ーメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルベンジル基、フェニルエチル基、 $\alpha$ ーメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルベンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチルズンジル基、 $\alpha$ ートリフルオロメチル基が特に好ましい。

#### [0038]

R1、R3、R4で表される基が置換基を有する場合の該置換基としては、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、iープチル基、secーブチル基、tープチル基、スンチル基、スキシル基、ペプチル基、オクチル基、ビニル基、ジメチルアミノ基、フェニル基、エトキシカルボニル基が好ましく、中でもトリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、iーブチル基、secーブチル基、ジメチルアミノ基、フェニル基、ストキシカルボニル基がより好ましく、更にトリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、メトキシ基、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、メチル基、エチル基、tーブチル基、ペンチル基、ビニル基、ジメチルアミノ基、フェニル基、tーブチル基が特に好ましい。

### [0039]

前記置換基の数としては、 $0 \sim 4$  が好ましく、 $0 \sim 3$  がより好ましく、 $0 \sim 2$  が特に好ましい。

#### [0040]

### [0041]

前記R<sup>5</sup>で表される含窒素化合物は、有機溶剤や水に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、着色剤としての耐熱性および耐光性等の全てを考慮して選択することができる。吸光度・色価の観点のみで選択した場合には、該含窒素化合物としてはできるだけ分子量の低いものが好ましく、中でも分子量300以

下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

## [0042]

以下、前記含窒素化合物の具体例を挙げるが、本発明においてはこれらに限定 されるものではない。

[0043]

### 【化4】

# 【化5】

$$H_2N$$
 $OH$ 
 $H_2$ 
 $OH$ 
 $H_3$ 
 $OH$ 
 $H_4$ 
 $OH$ 
 $H_5$ 
 $OH$ 
 $H_5$ 
 $OH$ 
 $H_5$ 
 $OH$ 
 $H_5$ 
 $OH$ 
 $H_6$ 
 $OH$ 
 $H_7$ 
 $OH$ 
 $H_8$ 
 $OH$ 
 $H_9$ 
 $H_9$ 
 $OH$ 
 $H_9$ 
 $H_9$ 

[0045]

# 【化6】

# 【化7】

# 【化8】

[0048]

# 【化9】

[0049]

【化10】

[0050]

# 【化11】

[0051]

# 【化12】

[0052]

### 【化13】

[0053]

また、前記一般式(I)中、mは $1\sim2$ の整数を表し、nは $0\sim4$ の整数を表す。前記mとしては1が好ましく、nとしては $0\sim3$ の整数が好ましく、 $0\sim2$ の整数がより好ましく、0または1が特に好ましい。

# [0054]

以下、前記一般式 (I) で表されるアゾ化合物の具体例(例示化合物 (1) ~ (29)) を挙げる。ただし、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

[0055]

【化14】

$$\begin{array}{c|c}
 & H \\
 & N \\
 & SO_3Na
\end{array}$$
(1)

$$\begin{array}{c|c}
O & N & S \\
N & O & N & OH \\
H_2N & SO_3Na
\end{array}$$
(2)

[0056]

【化15】

$$\begin{array}{c|c}
H & N & S \\
O & O & N & OH \\
H_2N & SO_3Na
\end{array}$$
(4)

$$\begin{array}{c|cccc}
 & H \\
 & N \\
 & N \\
 & O \\
 & N \\
 & H_2N \\
 & & SO_3Na
\end{array}$$
(5)

[0057]

# 【化16】

[0058]

# 【化17】

[0059]

# 【化18】

[0060]

# 【化19】

[0061]

# 【化20】

# [0062]

本発明のアゾ化合物は、例えば、液晶表示装置(LCD)や固体撮像素子(例

えば、CCD、CMOSなど)等に用いられるカラーフィルタ、エレクトロルミネッセンス用カラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷用インキ、インクジェット用インキ、及び塗料などの作製用途として、などにおいて好適に用いることができる。

[0063]

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越 えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

 $[0\ 0\ 6\ 4]$ 

(実施例1):例示化合物(1)の合成

下記スキームにしたがって本発明のアゾ化合物の合成を行なった。

# 【化21】

[0065]

上記の化合物(1)7.00g、シクロヘキシルメチルブロマイド8.54g

、ジメチルフォルムアミド(DMF) 20g、およびトリエチルアミン 4.72gを混合し、50 C C G 6時間攪拌した。反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル相を数回水洗した。酢酸エチル相に硫酸マグネシウムおよび活性炭を加えて乾燥および脱色を行ない、セライト濾過した。酢酸エチル相を濃縮し、ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して化合物(2) 6.83g を得た(収率 59.5%)。

#### [0066]

次に、o----トロベンゼンスルホニルクロライド5.01gとアセトン30m 1とを混合して溶解し、これに得られた化合物(2)5.73gを徐々に加えた。<math>50  $\mathbb{C}$  に加温した後、20 %炭酸ナトリウム水溶液 8.22  $\mathbb{C}$  gを滴下した。滴下後  $\mathbb{C}$  下後  $\mathbb{C}$  時間攪拌し、 $\mathbb{C}$  に加温して更に  $\mathbb{C}$  時間攪拌した。反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル相を  $\mathbb{C}$  4 %硫酸水溶液で洗浄した。酢酸エチル相に硫酸マグネシウムおよび活性炭を加えて乾燥および脱色を行ない、セライト濾過した。酢酸エチル相を濃縮し、化合物(3)8.5gを得た(収率  $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$ 

#### [0067]

続いて、還元鉄3.8g、酢酸2.4g、および水7.2gを混合し、80℃で攪拌した後、これに上記より得た化合物(3)8.5gのジクロロベンゼン溶液を滴下し、80℃で2時間攪拌した。さらに炭酸ナトリウム1.39gを加えて80℃で30分攪拌した。次いで、セライトと活性炭を加えてセライトろ過した後、有機層を水蒸気蒸留して化合物(4)6.16gを得た(収率78%)。

### [0068]

続いて、得られた化合物(4)3.32g、テトラエチルアンモニウムクロライド0.08g、酢酸2.5 ml、および36%塩酸3.8 mlを混合し、0℃に冷却した。これに亜硝酸ナトリウム水溶液(NaNO2:0.58g、水:1.7g)を内温5℃以下を維持して滴下した。その後、5~10℃を維持して3時間攪拌した(ジアゾ溶液)。このジアゾ溶液を、別途調製した $\gamma$ 酸のアルカリ水溶液( $\gamma$ 酸:2.11g、水:16.5g、NaOH:0.35g)に0℃で30分かけて滴下した。次いで、40%酢酸ナトリウム水溶液5 mlを1時間か

#### [0069]

上記より得られたアゾ化合物について、NMRによる構造確認を行なったところ、 $^1H$ -NMR( $^3$ 00MHz、溶媒:ジメチル- $^4$ 0 $^2$ 0、標準物質:テトラメチルシラン) $^3$ 12、 $^3$ 5 p p m ( $^1$ 1 H, s)、 $^3$ 10、 $^3$ 6 5 p p m ( $^1$ 1 H, b r.s)、 $^3$ 9、 $^3$ 8 3 p p m ( $^3$ 1 H, s)、 $^3$ 8、 $^3$ 90 ( $^3$ 1 H, b r.s)、 $^3$ 8 ( $^3$ 2 H, m)、 $^3$ 7、 $^3$ 7 ( $^3$ 3 H, d)、 $^3$ 7、 $^3$ 7 ( $^3$ 4 H, d)、 $^3$ 7、 $^3$ 8 ( $^3$ 4 H, d)、 $^3$ 7、 $^3$ 8 ( $^3$ 4 H, d)、 $^3$ 7、 $^3$ 8 ( $^3$ 4 H, d)、 $^3$ 8 ( $^3$ 5 H, d)、 $^3$ 8 ( $^3$ 7 H, d)、 $^3$ 8 ( $^3$ 8 H, d)、 $^3$ 9 ( $^3$ 9 H, d) 、 $^3$ 9 ( $^3$ 9 H, d)  $^3$ 9

### [0070]

(実施例2):例示化合物(2)の合成

実施例1において、化合物(2)をp-(エチルアミノ)アセトアニリドに代えたこと以外、実施例1と同様に合成を行なってアゾ化合物〔例示化合物(2)〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認を行なった。

 $1_{\rm H-NMR}$  (300MHz、溶媒:ジメチルーd<sub>6</sub>スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン)  $\delta$ 12. 52ppm (1H, s)、10. 60ppm (1H, br.s)、9. 73ppm (1H, s)、8. 76 (1H, br.s)、7.  $90\sim7$ . 78 (3H, m)、7.  $60\sim7$ . 42 (3H, m)、7. 35 (2H, d)、7. 22 (1H, s) 7. 05 (1H, d)、6. 99 (1H, d)、6. 85 (2H, d)、3. 55 (2H, q)、1. 85 (3H, s)、0. 85 (3H, t)。

### [0071]

(実施例3):例示化合物(5)の合成

実施例 1 において、化合物(2)を $p-(N-n-\Lambda+\nu)$ アミノ)アセトアニリドに代えたこと以外、実施例 1 と同様に合成を行なってアゾ化合物〔例示化合物(5)〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認を行なった。

 $1_{\rm H-NMR}$  (300MHz、溶媒:ジメチルーd<sub>6</sub>スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン)  $\delta$  12. 49ppm (1H, s)、10. 65ppm (1H, br.s)、9. 72ppm (1H, s)、8. 80 (1H, br.s)、7. 90~7. 78 (3H, m)、7. 60~7. 40 (3H, m)、7. 34 (2H, d)、7. 22 (1H, s)、7. 00 (1H, d)、6. 85 (2H, d)、3. 45 (2H, t)、1. 87 (3H, s)、1. 25~0. 90 (8H, m)、0. 70 (3H, t)。

#### [0072]

(実施例4):例示化合物(15)の合成

実施例1において、化合物(2)をN-エチル-p-(2-クロロエチルカルボニルアミノ) アニリンに代えたこと以外、実施例1と同様に合成を行なってアゾ化合物 [例示化合物(15)] を得ると共に、同様にNMRによる構造確認を行なった。

 $1_{\rm H-NMR}$  (300MHz、溶媒:ジメチルーd<sub>6</sub>スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン)  $\delta$ 12.52ppm (1H, s)、10.60ppm (1H, br.s)、9.73ppm (1H, s)、8.76 (1H, br.s)、7.90~7.78 (3H, m)、7.60~7.42 (3H, m)、7.35 (2H, d)、7.22 (1H, s) 7.05 (1H, d)、6.99 (1H, d)、6.85 (2H, d)、3.77 (2H、t)、3.55 (2H, q)、2.60 (2H, t)、0.85 (3H, t)。

#### [0073]

(実施例5):例示化合物(23)の合成

実施例 1 において、化合物(2)をp-(n-ブチルアミノカルボニルアミノ) アニリンに代えたこと以外、実施例 1 と同様に合成を行なってアゾ化合物〔例示化合物(2 3)〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認を行なった。

1H-NMR(300MHz、溶媒:ジメチルー $d_6$ スルホキシド、標準物質:

テトラメチルシラン)  $\delta$  1 2. 6 0 p p m (1 H, s)、1 0. 9 5 p p m (1 H, b r.s)、9. 6 7 p p m (1 H, s)、9. 1 0 (1 H, b r.s)、8. 5 9 (1 H, b r.s)、8. 2 0 (1 H, s)、7. 9 1 (2 H, d)、7. 9 0 ~ 7. 7 0 (3 H, m)、7. 4 5 (1 H, t)、7. 3 8 ~ 7. 1 0 (5 H, m)、7. 0 0 (1 H, d)、6. 2 6 (1 H, t)、3. 0 5 (2 H, q)、2. 2 2 (3 H, s)、1. 4 5 ~ 1. 2 0 (4 H, m)、0. 8 9 (3 H, t)。

#### [0074]

(実施例6):例示化合物(33)の合成

実施例2のアゾ化合物とモルホリンとを等量で混合し、メタノールおよび水の混合溶媒に溶解し、溶解後に溶媒を留去し、真空乾燥して、アゾ化合物〔例示化合物〔33〕〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認を行なった。

 $^{1}$ H-NMR(300MHz、溶媒:ジメチルーd<sub>6</sub>スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン) $\delta$ 12.52ppm(1H,s)、10.60ppm(1H,br.s)、9.73ppm(1H,s)、8.76(1H,br.s)、7.90~7.78(3H,m)、7.60~7.42(3H,m)、7.35(2H,d)、7.22(1H,s)7.05(1H,d)、6.99(1H,d)、6.85(2H,d)、3.60(4H、t)、3.55(2H,q)、2.80(4H,t)、1.85(3H,s)、0.85(3H,t)。

#### [0075]

(実施例7):例示化合物(6)の合成

実施例 1 において、化合物(2)をN-(4-N-エチルアミノベンジル)アセトアミドに代えたこと以外、実施例 <math>1 と同様に合成を行なってアゾ化合物〔例示化合物(6)〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認を行なった。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz、溶媒:ジメチル-d<sub>6</sub>スルホキシド、標準物質: テトラメチルシラン)δ12.52ppm(1H,s)、10.60ppm(1 H,br.s)、9.73ppm(1H,s)、8.76(1H,br.s)、7 .90~7.78(3H,m)、7.60~7.42(3H,m)、7.35( 2H,d)、7.22(1H,s)7.05(1H,d)、6.99(1H,d ) 、6.85(2H,d)、3.95(2H,s)、3.55(2H,q)、1.85(3H,s)、0.85(3H,t)。

[0076]

### 【発明の効果】

本発明によれば、耐熱性および耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に 優れたアゾ化合物を提供することができる。

#### 【書類名】 要約書

#### 【要約】

【課題】 耐熱性および耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたア ゾ色素を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されるアゾ化合物  $[R^1:C数1\sim21\sigma]$  アルキル基、C数 $1\sim10\sigma$ パーフルオロアルキル基、C数 $2\sim21\sigma$ アルケニル基、C数 $1\sim21\sigma$ アリール基、C数 $1\sim21\sigma$ アルキルアミノ基、C数 $1\sim21\sigma$ アルキルアミノ基、C数 $1\sim21\sigma$ アリールアミノ基、C数 $1\sim21\sigma$ アリールアミノ基、C数 $1\sim21\sigma$ アリールアミノ基、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基; $R^2:$  単結合、CH $_2$ 、CH $_2$ CH $_2$ 、CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ;  $R^3:$  H、C数 $1\sim21\sigma$ アルキル基、ハロゲン、OH基、C数 $1\sim21\sigma$ アルコキシ基; $R^4:$  C数 $1\sim21\sigma$ アルキル基、C数 $1\sim21\sigma$ アルキル基、C数 $1\sim21\sigma$ アルキル基、C数 $1\sim21\sigma$ アルキル基; $1\sim21\sigma$ アルキル基; $1\sim21\sigma$ アルカニルを属カチオン、含窒素化合物からなるカチオン; $1\sim21\sigma$ 7のアラルキル基; $1\sim21\sigma$ 7のある。

#### 【化1】

$$\begin{pmatrix} O & R^3 & R^4 & R^4$$

#### 【選択図】 なし

特願2003-097799

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月14日

住 所

新規登録 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社